

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A2

(11)Publication number : 11-057473

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

B01J 23/656

B01D 53/94

B01J 23/64

(21)Application number : 09-227044

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 11.08.1997

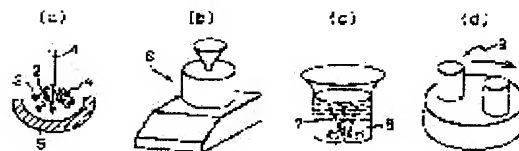
(72)Inventor : KATO AKIRA  
OKOCHI YUKIO

## (54) MANUFACTURE OF NOX CATALYST

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide manufacture of a catalyst for cleaning exhaust gas excellent in NO<sub>x</sub>-decomposing property comprising a step of etching an alloy having a quasi-crystal phase particularly in the manufacture of the catalyst for cleaning NO<sub>x</sub>.

**SOLUTION:** The catalyst has composition represented by Al<sub>100-(a-b)</sub>XaMnb (wherein X is Pd or Pt, 18 at.%≤a≤22 at.%, 8 at.%≤b≤12 at.%) and includes Pd or Pt allowed to protrude on surfaces of an alloy by etching the alloy of which structure is quasi-crystal. The alloy consisting of quasi-crystal is ground, and the ground alloy is etched to protrude Pd or Pt on the surfaces of the alloy. The quasi-crystal alloy is mixed with one or more kinds selected from the group of alumina, titania, and ceria as metallic oxides and ground at the same time.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-57473

(43)公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/656

B 0 1 J 23/64

1 0 4 A

B 0 1 D 53/94

Z A B A

B 0 1 J 23/64

Z A B

B 0 1 D 53/36

1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-227044

(22)出願日

平成9年(1997) 8月11日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 加藤 晃

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 大河内 幸男

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

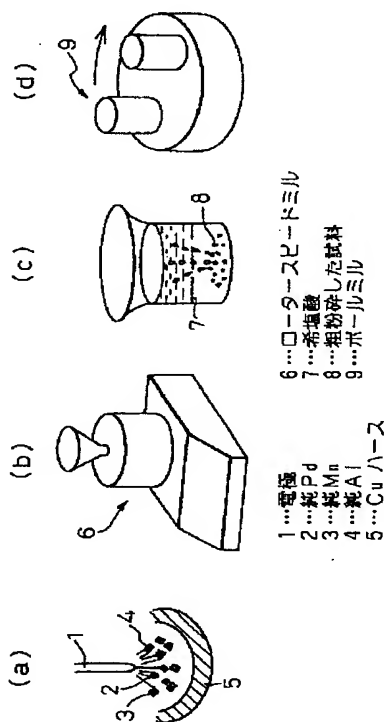
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 NO<sub>x</sub>触媒の製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、NO<sub>x</sub> 浄化触媒の製造方法に関し、特に準結晶相を有する合金をエッチングする工程からなるNO<sub>x</sub> 分解特性の優れた排ガス浄化用触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式として、 $Al_{100-(a+b)}X_aMn_b$ 、(但しXは、PdまたはPt、 $18at\% \leq a \leq 22at\%$ 、 $8at\% \leq b \leq 12at\%$ )で示される組成を有し、かつ組織が準結晶からなる合金をエッチングすることにより前記合金の表面にPdまたはPtを突出させることを特徴とし、さらに前記準結晶からなる合金を粉砕する工程と、前記粉砕された合金をエッチングし前記合金の表面にPdまたはPtを突出させる工程と、前記準結晶合金と金属酸化物としてアルミナ、チタニア、セリアの一種以上を混合し同時に粉砕する工程と、からなることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式として、 $Al_{100-(a-b)} X. Mn_b$ 、（但し X は、Pd または Pt、 $18at\% \leq a \leq 22at\%$ 、 $8at\% \leq b \leq 12at\%$ ）で示される組成を有し、かつ組織が準結晶からなる合金をエッチングすることにより該合金の表面に Pd または Pt を突出させることを特徴とする  $NO_x$  触媒の製造方法。

【請求項 2】 一般式として、 $Al_{100-(a-b)} X. Mn_b$ 、（但し X は、Pd または Pt、 $18at\% \leq a \leq 22at\%$ 、 $8at\% \leq b \leq 12at\%$ ）で示される組成を有し、かつ組織が準結晶からなる合金を粉砕する工程と、該粉砕された合金をエッチングし該合金の表面に Pd または Pt を突出させる工程と、前記準結晶合金と金属酸化物としてアルミナ、チタニア、セリアの一種以上を混合し同時に粉砕する工程と、からなることを特徴とする  $NO_x$  触媒の製造方法。

【請求項 3】 一般式として、 $Al_{100-(a-b)} X. Mn_b$ 、（但し X は、Pd または Pt、 $18at\% \leq a \leq 22at\%$ 、 $8at\% \leq b \leq 12at\%$ ）で示される組成を有し、かつ組織が準結晶からなる合金と金属酸化物としてアルミナ、チタニア、セリアの一種以上を混合し同時に粉砕する工程と、該粉砕された混合物中の前記合金をエッチングし該合金の表面に Pd または Pt を突出させる工程と、からなることを特徴とする  $NO_x$  触媒の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 のいずれかにおいて、 $Al_{100-(a-b)} X. Mn_b$  合金を安定化させる熱処理を有することを特徴とする  $NO_x$  触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $NO_x$  浄化触媒の製造方法に関し、特に準結晶相を有する合金をエッチングする工程からなる  $NO_x$  分解特性の優れた排ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、自動車等の排ガス浄化用触媒の触媒成分としては、Pt、Pd 等の貴金属が単独または組み合わせて用いられており、通常、触媒担体に担持された構成とされている。Pt を  $Al_2O_3$  に担持した触媒については、例えば、化学セミナーII、丸善株式会社発行に次の開示がある。エンジン等では、作動条件（空気／燃料比）により、排出されるCO、NO、CHの割合が異なることから、最も効率よくこれら3成分の無害化が重要となって来る。NO<sub>x</sub> に対しては、排ガス中のNOとCOとの反応を利用してN<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>に無害化するために、300～400℃の高温でPt等の貴金属を $Al_2O_3$ に担持した触媒を使用し、空気量が少なく、比較的炭化水素が多い領域では、NO<sub>x</sub>はむしろ水素化され、脱硝される。この反応は、酸素量が多くなるとNO<sub>x</sub>分解特性は激減する。この脱硝を積極的に利用する時の触媒としてPt等を $Al_2O_3$ に担持した触媒

が用いられていることが記載されている。

【0003】最近では、ディーゼルエンジン排気における酸素が過剰なる雰囲気での窒素酸化物浄化特性が重要となっている。さらに、Ptを $Al_2O_3$ に担持した従来の触媒では、浄化率が低く浄化が機能する温度域（ウインド）が狭いため、エンジンの高性能化に伴い要求される触媒の特性を満足することが将来困難になることが予想される。このため、従来触媒よりも浄化率が高く浄化が機能する温度域（ウインド）が広い新しい触媒の開発が必要となる。一方、結晶質の材料を用いる従来の手法では性能の飛躍的な向上は限界に近づいている。そのため、物質の根本である結晶構造にまでさかのぼることで、根本的に特性を変えてやるが必要とされている。しかしながら、現状における触媒開発の殆どは結晶質の領域に限定されている。このため、準結晶合金による触媒特性を、NO<sub>x</sub>の分解特性から検討しこの特性に優れた排ガス浄化用触媒の開発が望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、NO<sub>x</sub>の分解触媒に準結晶合金を適用することを検討し、触媒特性に優れたNO<sub>x</sub>触媒の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、前記合金の表面に貴金属元素を突出させる方法を検討し、構造自体を変更したNO<sub>x</sub>触媒の製造方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、前記NO<sub>x</sub>の分解触媒に準結晶合金を適用するための製造工程の最適化を実現し、従来の触媒より浄化が機能する温度域（ウインド）を広くしたNO<sub>x</sub>触媒の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、一般式として、 $Al_{100-(a-b)} X. Mn_b$ 、（但しXは、PdまたはPt、 $18at\% \leq a \leq 22at\%$ 、 $8at\% \leq b \leq 12at\%$ ）で示される組成を有し、かつ組織が準結晶からなる合金をエッチングすることにより前記合金の表面にPdまたはPtを突出させることを特徴とするNO<sub>x</sub>触媒の製造方法によって達成される。また、上記の目的は、一般式として、 $Al_{100-(a-b)} X. Mn_b$ 、（但しXは、PdまたはPt、 $18at\% \leq a \leq 22at\%$ 、 $8at\% \leq b \leq 12at\%$ ）で示される組成を有し、かつ組織が準結晶からなる合金を粉砕する工程と、前記粉砕された合金をエッチングし前記合金の表面にPdまたはPtを突出させる工程と、前記準結晶合金と金属酸化物としてアルミナ、チタニア、セリアの一種以上を混合し同時に粉砕する工程と、からなることを特徴とするNO<sub>x</sub>触媒の製造方法によっても達成される。

【0006】さらに、上記の目的は、一般式として、 $Al_{100-(a-b)} X. Mn_b$ 、（但しXは、PdまたはPt、 $18at\% \leq a \leq 22at\%$ 、 $8at\% \leq b \leq 12at\%$ ）で示される組成を有し、かつ組織が準結晶からなる合金と金属酸化物としてアルミナ、チタニア、セリアの一種以上を

混合し同時に粉砕する工程と、前記粉砕された混合物中の前記合金をエッチングし前記合金の表面にPdまたはPtを突出させる工程と、からなることを特徴とするNO<sub>x</sub>触媒の製造方法によっても達成される。また、上記の目的は、前記方法のいずれかにおいて、Al

100-(a+b) X. Mn<sub>b</sub> 合金を安定化させる熱処理を有することを特徴とするNO<sub>x</sub>触媒の製造方法によっても達成される。なお、本発明の準結晶相は、急冷凝固による合金の中で生成される特異な相として、報告されているものをいう。(例えば、日本金属学会会報、第25巻、第2号(1986)、P99 参照)この準結晶は結晶質と異なり、長範囲での規則性を持たず、結晶にはない5回対称(図3参照)である。すなわち、材料の根本の構造を変えることで、従来にない優れた特性を付与したものである。前記文献によればこの準結晶は、高分解能電子顕微鏡によって、正20面体により構成される相が均一に存在することが確認されている。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、先ず特定の組成範囲のAl-Pd(Pt)-Mn準結晶相であって、原料として純金属(純Al、純Pd、純Mn)をアーク溶解することによって準結晶の母合金をボタンインゴットとして得るものである。この方法は、従来の急冷法とは異なり、より簡単で、コスト的にも有利な方法であって、かつ比較的製造効率のよい方法である。

【0008】これまで、相変態に関する研究としてはAl-Pd-Mn系合金で、正20面体構造を有することが報告されている(例えば、Mater. Trans. JIM., 32(1991), P1089 参照)。本発明は、排ガス浄化用触媒の出発材料として、準結晶相を有するボタンインゴットをさらに粗粉砕して、希塩酸溶液中でエッチングすることにより表面研磨工程を付加するもので、このエッチング段階で表面に十分に微細なPd(Pt)粒子として突出させることが特徴である。かかる工程を経て、触媒担体の最終工程としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を混合添加し、ペレットを形成するもので、この段階で前記準結晶を安定化する加熱処理を行うものである。

【0009】準結晶化することによって、結晶からのズレを増大し、触媒としての活性を増大するとともに、さらに準結晶によって得られる表面の多様な型の多面体を生じ、原子状態での大きな運動エネルギーを有することからも、原子オーダーでの不安定性を付与することができ、触媒としての活性の増大を遺伝し、その効果を発現したものと考えられる。

【0010】このように、本発明の触媒では、従来と比較して浄化温度範囲、浄化率ともに優れたNO<sub>x</sub>分解特性を有する触媒である。なお、本発明の加熱処理はその温度で拡散が十分に起こり安定化する範囲で行うが、合金粒子が粗大化して触媒活性が劣化する範囲は避けることが重要である。本発明では、触媒活性種としてPdま

たはPtが、金属化合物の構成種として作用し互いに均一に表面に突出し分散した構造であるため、触媒活性が向上する。

【0011】本発明触媒の製造方法を図1に示し、その工程について説明する。まず、Cuハース5中の純Pd2、純Mn3、純Al4に電極1からアークをとばし、母合金をアーク溶解し(工程(a))、溶解後、溶湯をボタンインゴットに casting し、このボタンインゴットを粗粉砕(b)して、次いで、希塩酸によってエッチングを行い(c)、表面にPdまたはPtを突出させ、これをボールミルによって微粉化(d)して、さらにペレット工程を経て製造される。溶融工程は、従来用いられている高周波溶解等の溶解方法であってもよい。比較的酸化物を形成し易い元素を含有するので、真空または不活性雰囲気中で溶解することが望ましい。

【0012】本発明の加熱処理温度・時間に制約はないが、金属粒子の成長を抑制し、この加熱処理により、金属元素AlとMnの一部は酸化物となる。酸化物にならないAlとMnは、酸化物中を拡散して微粒子を形成する。このようにして形成した微粒子は、一部の酸化物と強固に接合し、かつ均一に分散している。微粒子と酸化物が強固に接合しているため触媒活性が向上すると考えられる。さらに、本発明触媒の製造工程には、単酸化物または複合酸化物としてアルミナ、チタニア、セリアの一種以上を混合・粉砕する工程を含むもので、第2発明および第3発明の製造工程に規定するように、この混合・粉砕工程を前記エッチング工程の前後どちらで行っても同様の効果が得られる。また、本合金の18at% ≤ a ≤ 22at%、8at% ≤ b ≤ 12at%なる成分規定は、この成分範囲外では、安定的に準結晶合金を得ることが困難となることによるものである。以下に、本発明について実施例に基づいてさらに詳述する。

#### 【0013】

【実施例】前記図1によって本実施例の試料を作製した。図1に試料の作製工程の模式図を示す。Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Mn<sub>10</sub>(at%)をアーク溶解装置にて溶解凝固させて約20gの準結晶ボタンインゴットを得た。得られた準結晶のX線回折図形を図2(a)に示す。この図の回折線より試料が準結晶相からなることがわかる。次に、得られた準結晶ボタンインゴットをロータースピードミル等によって粗粉砕した。この粗粉砕後に、粗粉砕材を1%の希塩酸水溶液でエッチングした。エッチング後のX線回折図形を図2(b)に示す。この図から、非平衡相である準結晶相を経ることによって、Pdが粒径約10nmと通常の溶解凝固法では得ることが出来ない極めて微細な粒径になっていることがわかる。

【0014】得られた粉末とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を重量比で1:1の割合で混合した。その混合粉を再度遊星ボールミルにより、イソプロパノールを用い湿式で700rpmの回転数により24時間ミリングして微粉化した。得られた混合微粉末

を乾燥させ、真空中で脱気した。次に、それをCIPにて1トンの荷重を負荷して圧粉体を作製し、解砕して粒径約1～2mm程度のペレットを作製した。ペレットは昇温速度20K/secにて600℃まで昇温して安定化させた。

【0015】ペレット5gを、NO：500ppm、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>：670ppm、CO<sub>2</sub>：10%、O<sub>2</sub>：6.5%、H<sub>2</sub>O：9%、N<sub>2</sub>：balance、ガス流量：6.6l/min、昇温速度：20K/sec、測定温度：室温～600℃でNO<sub>x</sub>分解の活性評価を行った。本発明材の結果を図4に示す。比較例として従来触媒であるPtをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持した触媒の結果を図5に示す。従来触媒はPt量を0.068gとして作製した。従来触媒はPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4.6×10<sup>-3</sup>mol/l)を含む水溶液にγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を添加\*

\*し、3時間攪拌した後、大気中で120℃×24時間の乾燥を行った。

【0016】図4および5よりAl<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Mn<sub>10</sub>(at%)の準結晶合金を出発原料とする本発明材が浄化温度範囲(浄化終了温度-浄化開始温度)、浄化率ともに従来材の比較例を上回る高い活性を示すことが明らかになった。その他の組成の浄化温度範囲(浄化終了温度-浄化開始温度)、浄化率を本発明材例Al<sub>70</sub>Pd<sub>18</sub>Mn<sub>12</sub>(at%)、Al<sub>70</sub>Pd<sub>22</sub>Mn<sub>8</sub>(at%)と従来触媒である比較例PtとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持した触媒の結果とともに表1に示す。

【0017】

【表1】

	組成 (at%)	浄化温度範囲 (℃)	浄化率 (%)
本 発 明 材	Al <sub>70</sub> Pd <sub>20</sub> Mn <sub>10</sub>	180	35
	Al <sub>70</sub> Pd <sub>18</sub> Mn <sub>12</sub>	210	37
	Al <sub>70</sub> Pd <sub>22</sub> Mn <sub>8</sub>	200	34
	Al <sub>70</sub> Pd <sub>20</sub> Mn <sub>10</sub>	180	32
	Al <sub>70</sub> Pd <sub>18</sub> Mn <sub>12</sub>	210	37
	Al <sub>70</sub> Pd <sub>22</sub> Mn <sub>8</sub>	230	40
比 較 例	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	28
	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	25

【0018】その結果、特に上記の一般式で表される本発明材の組成範囲内で、従来材を上回る高い活性が示されることが明らかになった。また、上記の組成範囲外では準結晶相が得られないことがわかった。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、準結晶合金を出発材料とするので、この準結晶合金の特性が遺伝し触媒としての活性化において優れており、かつ機能する温度範囲(ウインド)が拡大でき、従来のNO<sub>x</sub>浄化触媒よりNO<sub>x</sub>分解特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る触媒の製造工程を示す図で、(a)アーク溶解、(b)粗粉碎工程、(c)エッチング工程、(d)微粉化工程を示す図である。

【図2】本発明に係るX線回折図形を示し、(a)粗粉碎後、(b)エッチング後の結果を示す図である。

【図3】本発明に係る準結晶合金の金属組織の図に代える走査電子顕微鏡像の写真である。

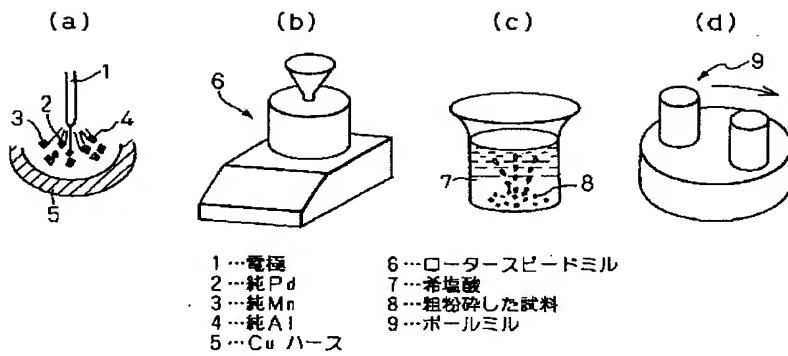
【図4】本発明に係る触媒の排ガス浄化の活性評価の結果を示す図である。

【図5】従来の触媒に係る排ガス浄化の活性評価の結果を示す図である。

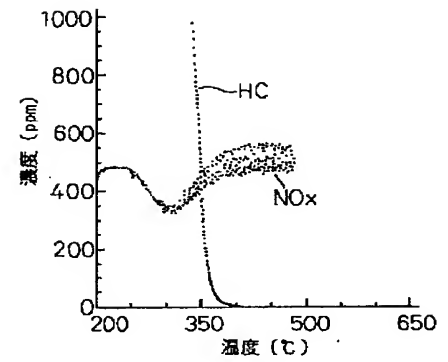
【符号の説明】

- 1…電極
- 2…純Pd
- 3…純Mn
- 4…純Al
- 5…Cuハース
- 6…ロータースピードミル
- 7…希塩酸
- 8…粗粉碎した試料
- 9…ボールミル

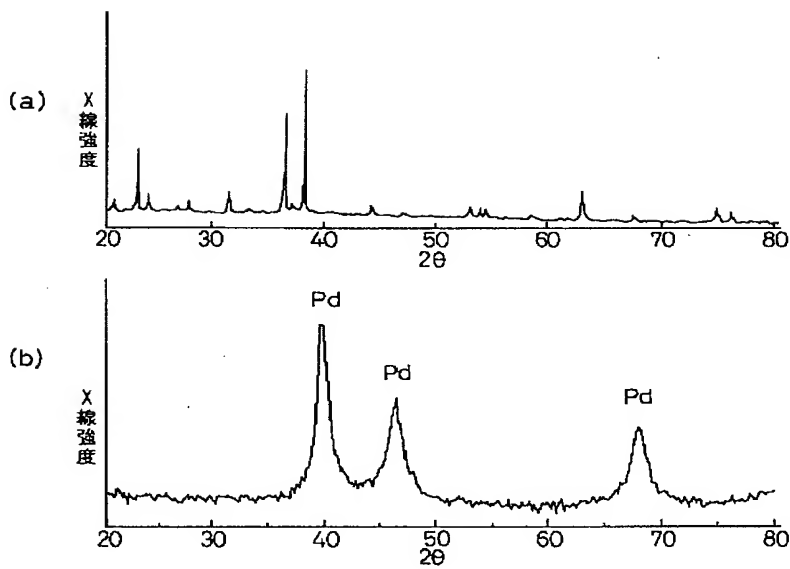
【図 1】



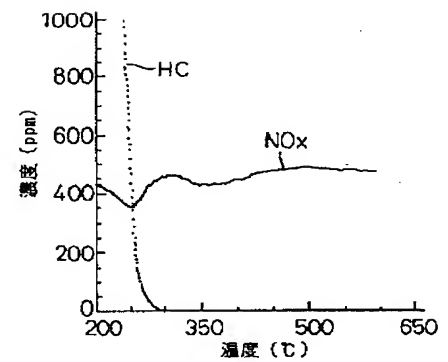
【図 4】



【図 2】



【図 5】



【図 3】

図面代用写真

